

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 198 40 846 A 1

21 Aktenzeichen: 198 40 846.3
22 Anmeldetag: 7. 9. 1998
43 Offenlegungstag: 9. 3. 2000

51 Int. Cl. 7:
C 07 C 67/29
C 07 C 69/30
C 07 C 69/66
B 01 J 31/22
// (B 01 J 31/22,
105:44)

DE 198 40 846 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

74 Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

72 Erfinder:
Grosch, Georg Heinrich, Dr., 67098 Bad Dürkheim,
DE; Larbig, Harald, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE;
Lorenz, Reinhard, Dr., 67117 Limburgerhof, DE;
Junge, Dieter, 67227 Frankenthal, DE; Oppenländer,
Knut, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE; Günther,
Wolfgang, Dr., 67582 Mettenheim, DE; Kahmen,
Martin aus dem, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE;
Mohr, Jürgen, Dr., 67269 Grünstadt, DE; Harre,
Kathrin, Dr., 01109 Dresden, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Herstellung von Fettalkoholalkoxylaten

57 Verfahren zur Herstellung von Fettalkoholalkoxylaten durch Alkoxylierung von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 6 bis 24 C-Atomen oder von Estern aus Hydroxysäuren mit 6 bis 24 C-Atomen und ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit Alkylendioxyden in Gegenwart eines Doppelmetallcyanidkatalysators, enthaltend eine Doppelmetallcyanidkomplexverbindung der allgemeinen Formel

(I)
 $M^1_a [M^2(CN)_b(A)_c]_d \cdot fM^1_g X_n \cdot h(H_2O) \cdot eL$, (I)
in der

M¹ mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zn²⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺,

M² mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺,

wobei M¹ und M² gleich oder verschieden sind,

A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,
X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,
L einen mit Wasser mischbaren Liganden, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Harnstoffen, Amiden, Nitrilen und Sulfiden,

wobei a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, daß die ...

Best Available Copy

DE 198 40 846 A 1

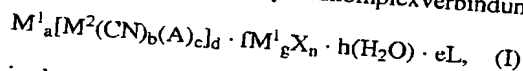
Alkoxylate von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 6 bis 24 C-Atomen, auch als Fettalkoholpolyalkylenglykolether bezeichnet, sind bedeutende organische Spezialchemikalien und werden beispielsweise als Tenside oder Kraftstoffadditive eingesetzt. Ihre Herstellung erfolgt durch katalytische ringöffnende Polymerisation von Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, wobei als Initiator mit aktivem Wasserstoff der entsprechende C₆-C₂₄-Alkohol eingesetzt wird. Als Katalysatoren werden üblicherweise basische Metallsalze, Metalloxide und -hydroxyde eingesetzt.

Große Bedeutung als Katalysator hat bisher Kaliumhydroxyd, das jedoch nur eine mäßige Aktivität aufweist. Ferner ist die Aufarbeitung der gebildeten Fettalkoholalkoxylate bei Verwendung von Kaliumhydroxyd als Katalysator aufwendig, da letzteres mit Säure neutralisiert und durch Kristallisation abgetrennt werden muß. Bei der Alkoxylierung von Hydroxysäureestern, beispielsweise des Glycerins, kommt es in Gegenwart von KOH zur Esterspaltung.

Als heterogene Katalysatoren werden auch schwerlösliche basische Oxide oder Hydroxyde, wie Magnesiumoxid oder Hydrotalcit, eingesetzt. DE-A 41 15 149 beschreibt die Verwendung von Hydrotalcit als Katalysator zur Herstellung von Fettalkoholpolyalkylenglykolethern. Die katalytische Aktivität der schwerlöslichen basischen Oxide oder Hydroxide ist jedoch oft nur mäßig und übertrifft die des Kaliumhydroxids nur selten. Auch ist die Abtrennung der Katalysatoren von den gebildeten Fettalkoholalkoxylaten oft langwierig und gelingt nur unter Zusatz von Hilfsstoffen.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen heterogenen Katalysator für die Herstellung von Fettalkoholalkoxylaten durch Alkoxylierung von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 6 bis 24 C-Atomen bereitzustellen, der eine hohe katalytische Aktivität aufweist und sich in einfacher Weise vom gebildeten Fettalkoholalkoxylat abtrennen läßt.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Fettalkoholalkoxylaten durch Alkoxylierung von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 6 bis 24 C-Atomen oder von Estern aus Hydroxysäuren mit 6 bis 24 C-Atomen und ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit Alkylenoxiden in Gegenwart eines Doppelmetallcyanidkatalysators, enthaltend eine Doppelmetallcyanidkomplexverbindung der allgemeinen Formel (I)



in der

M^I mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn²⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺,
M² mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺

wobei M^I und M² gleich oder verschieden sind,

A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,
X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat, und

L einen mit Wasser mischbaren Liganden, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Harnstoffen, Amiden, Nitrilen und Sulfiden,
wobei a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist,

e die Koordinationszahl des Liganden,

f eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 und

h eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 bedeuten.

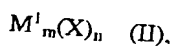
Die Erfindung beruht unter anderem auf der Beobachtung, daß im Falle aliphatischer Alkohole mit mehr als 5 C-Atomen die Alkoxylierungsreaktion in Gegenwart der erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren schon nach einer sehr kurzen Induktionszeit anspringt. Die kurze Induktionszeit, die oft nur 15 Minuten und darunter beträgt, ist auch insofern überraschend, da im Falle der Alkoxylierung von niedermolekularen Polyolen mit vergleichbarem Molekulargewicht in Gegenwart von Doppelmetallcyanidkomplexverbindungen die Reaktion erst nach vergleichsweise langen Induktionszeiten von 2 Stunden und mehr anspringt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Doppelmetallcyanidkatalysatoren enthalten eine Doppelmetallcyanidkomplexverbindung, die durch Umsetzung von Lösungen von Metallsalzen mit Lösungen von Alkali- oder Erdalkalimetallcyanometallaten oder Cyanometallatsäuren erhältlich sind. Zur entstandenen Fällungssuspension wird üblicherweise sofort nach dem Fällungsvorgang eine wassermischbare, ein oder mehrere Heteroatome enthaltende Komponente zugegeben. Die Komponente kann bereits in einer oder in beiden Eduktlösungen vorhanden sein.

Derartige Verfahren sind beispielsweise in US 3.278.457, US 3.278.458, US 3.278.459 und US 3.427.256 beschrieben.

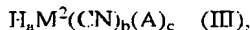
Diese gliedern sich üblicherweise in folgende Verfahrensschritte:

a) Hinzufügen einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Metallsalzes der allgemeinen Formel (II)



wobei M^I ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zn²⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cu²⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺,
X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat, insbesondere Formiat, Acetat, Propionat, Oxalat und Nitrat, bedeuten und m und n

ganze Zahlen sind, die den Wertigkeiten von M^1 und X genügen, so daß die Elektroneutralität der Verbindung (II) gewährleistet ist,
zu einer wäßrigen Lösung einer Cyanometallat-Verbindung der allgemeinen Formel (III)



wobei M^2 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Co^{2+} , Ir^{3+} und Cr^{2+} , bedeutet und M^2 gleich mit oder verschieden von M^1 sein kann.

H Wasserstoff oder ein Metallion, üblicherweise ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder ein Ammoniumion bedeutet,

A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat oder Nitrat, insbesondere Cyanid bedeutet, wobei A gleich mit oder verschieden von X sein kann, und a, b und c ganze Zahlen sind, die so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Cyanidverbindung gewährleistet ist,

wobei eine oder beide Lösungen gegebenenfalls mindestens einen wassermischbaren, Heteroatome enthaltenden Liganden enthalten können, der ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Harnstoffen, Amiden, Nitrilen, Sulfiden oder wie in WO 98/16310 beschrieben, funktionalisierten Polymeren.

b) Vereinigen der in Schritt a) gebildeten wäßrigen Suspension mit einem wassermischbaren Heteroatome enthaltenden Liganden, ausgewählt aus der beschriebenen Gruppe, der gleich mit oder verschieden sein kann dem Liganden aus Schritt a), und

c) gegebenenfalls Abtrennen der Multimetalcyanidverbindung aus der Suspension.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es vorteilhaft, als Cyanometallat-Verbindung die Säure zu verwenden, da es hierbei nicht zu einem Salzanfall kommt.

Diese einsetzbaren Cyanometallat-Wasserstoffsäuren sind in wäßriger Lösung stabil und gut handhabbar. Ihre Herstellung kann, wie in W. Klemm, W. Brandt, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 308, 179 (1961) beschrieben, ausgehend vom Alkalicyanometallat über das Silbercyanometallat zur Cyanometallat-Wasserstoffsäure erfolgen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, ein Alkali- oder Erdalkalicyanometallat mittels eines sauren Ionenaustauschers in eine Cyanometallat-Wasserstoffsäure umzuwandeln, wie in F. Hein, H. Lilie, Z. Anorg. Allg. Chem. 270, 45 (1952), oder A. Ludi, H. U. Güdel, V. Dvorak, Helv. Chim. Acta 50, 2035 (1967) beschrieben. Weitere Möglichkeiten zur Synthese der Cyanometallat-Wasserstoffsäuren finden sich beispielsweise in "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", G. Bauer (Herausgeber), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981. Für eine technische Herstellung dieser Verbindungen, wie sie für das erfindungsgemäße Verfahren erforderlich ist, ist die Synthese über Ionenaustauscher der vorteilhafteste Weg. Die Cyanometallat-Wasserstoffsäure-Lösungen können nach der Synthese sofort weiterverarbeitet werden, es ist jedoch auch möglich, sie über einen längeren Zeitraum zu lagern. Eine solche Lagerung sollte unter Lichtausschluß erfolgen, um eine photokatalytische Zersetzung der Säure auszuschließen.

Der Anteil der Säure in der Lösung sollte größer 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an Cyanometallat-Komplexen, vorzugsweise größer 90 Gew.-%, insbesondere größer 95 Gew.-%, sein.

Als Heteroatome enthaltende Liganden werden die oben beschriebenen organischen Substanzen verwendet.

Zur Herstellung des Doppelmetallcyanidkomplexes wird eine wäßrige Lösung einer Cyanometallat-Wasserstoffsäure oder eines Cyanometallat-Salzes mit der wäßrigen Lösung eines Metallsalzes der allgemeinen Formel (II) vereinigt. Hierbei wird mit einem stöchiometrischen Überschuß des Metallsalzes gearbeitet. Vorzugsweise wird mit einem molaren Verhältnis des Metallions zur Cyanometallat-Komponente von 1,1 bis 7,0, bevorzugt 1,2 bis 5,0 und besonders bevorzugt von 1,3 bis 3,0 gearbeitet. Es ist vorteilhaft, die Lösung der Cyanometallat-Verbindung vorzulegen und die Metallsalzlösung zuzusetzen, es kann jedoch auch umgekehrt verfahren werden. Während und nach der Vereinigung der Eduktlösungen ist eine gute Durchmischung, beispielsweise durch Rühren, erforderlich.

Der Gehalt der Cyanometallat-Verbindung in der Lösung beträgt 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 10 Gew.-%, der Gehalt der Metallsalzkomponente in der Lösung beträgt 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%.

Die Heteroatome enthaltenden Liganden werden insbesondere nach der Vereinigung der beiden Eduktlösungen zu der entstehenden Suspension gegeben, wobei auch hier auf eine gute Durchmischung zu achten ist.

Es ist jedoch auch möglich, den Liganden bereits vollständig oder teilweise einer oder beiden Eduktlösungen zuzufügen. Dabei sollte man, aufgrund der Veränderung der Salzlöslichkeiten, den Liganden vorzugsweise der Cyanometallat-Verbindung-Lösung zusetzen.

Der Gehalt der Liganden in der Suspension sollte 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% betragen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Multimetalcyanide können kristallin oder amorph sein. Unter kristallinen Multimetalcyaniden werden dabei Multimetalcyanide verstanden, deren stärkster Reflex im Röntgendiffraktogramm mindestens eine dreimal höhere Intensität hat als der Untergrund der Messung. Kristalline Multimetalcyanide können ferner kubisch sein oder Röntgendiffraktogramme zeigen, wie sie in EP-A 0 755 715 beschrieben sind. Unter amorphen Multimetalcyaniden sollen solche Multimetalcyanide verstanden werden, deren stärkster Reflex im Röntgendiffraktogramm eine Intensität kleiner dreimal der Intensität des Untergrundes aufweist oder die Röntgendiffraktogramme zeigen, wie sie in EP-A 0 654 302 und EP-A 0 743 093 beschrieben sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann als diskontinuierliches (Batch-)Verfahren durchgeführt werden. Der Katalysator wird dabei im Starter, dem C_6 - C_{24} -Alkohol, suspendiert. Nach erfolgter Umsetzung muß der Katalysator aus dem Endprodukt entfernt werden. Günstiger ist es, die Umsetzung mit einem geformten Katalysator durchzuführen, der nach der Umsetzung in einfacher Weise aus dem Endprodukt entfernt werden kann. Beispielsweise können dazu die aus EP-

A 0 659 798 bekannten eingesäumten Doppelmetallcyanidkatalysatoren eingesetzt werden. Eine weitere, vorteilhafte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Durchführung der Alkoxylierungsreaktion mit einem Festbettkatalysator, da dann der Katalysator nach Beendigung der Reaktion in dem Festbett immobilisiert werden kann, so daß die Aufarbeitung des Fettalkoholalkoxylats vereinfacht wird. Die in der EP-A 0 659 798 beschriebenen eingesäumten Doppelmetallcyanidkatalysatoren sind wegen ihrer unzureichenden mechanischen Festigkeit als Festbettkatalysatoren jedoch wenig geeignet. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind daher die Doppelmetallcyanidkomplexverbindungen auf einem festen, inerten, ungeschäumten Träger aufgebracht oder in diese eingebracht oder zu Formkörpern geformt.

Die festen, ungeschäumten Träger sind makroskopische Formkörper, wie sie als Katalysatorträger üblich und bekannt sind, z. B. Stränge, Splitt, Tabletten, Netze, Packungen, Gewebe, Fasern, Kugeln sowie die Innenwände von Reaktoren. Die makroskopischen Formkörper können aus anorganischen und/oder organischen Materialien bestehen. Anorganische Materialien sind beispielsweise Oxide, Carbide, Nitride oder inerte Metalle. Beispiele für Carbide sind Übergangsmetallcarbide wie Wolframcarbid, sowie Siliziumcarbid oder Borcarbid. Als Nitride eignen sich beispielsweise Bornitrid, Siliciumnitrid oder Aluminiumnitrid. Als inerte Metalle gelten Metalle oder Metalllegierungen, die sich im Reaktionsmedium der Doppelmetallcyanidsynthese sowie der Polyetheralkoholsynthese inert verhalten. Beispiele hierfür sind Stähle, Aluminium, Edelmetalle, Nickel, Edelmetalle, Titan, Tantal, Kanthal. Als Oxide kann man unter den genannten Reaktionsbedingungen inerte Metalloxide verwenden, insbesondere solche von Metallen der Gruppen IIA bis IVA sowie IB bis VIIb, sowie oxidische Verbindungen, die Elemente der Gruppen IA bis VIIA und/oder der Metalle der Gruppen Ib bis VIIb enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann durch Aufbringen der Doppelmetallcyanidkomplexe auf die Oberfläche der geformten Träger oder durch Mischen von Doppelmetallcyanidkomplexen mit ungeformtem Trägermaterial und anschließende Formgebung erfolgen. Weiterhin ist es möglich, pulverförmige Doppelmetallcyanidkomplexe zu Vollkatalysatoren zu verformen.

Für die Formgebung der Doppelmetallcyanidkatalysatoren stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung.

Ein Verfahren, die Multimetalcyanidverbindung auf einen inerten Formkörper zu bringen, besteht im Aufsprühen einer Suspension des Multimetalcyanidpulvers in einer inerten Flüssigkeit. Als Sprühsuspension kann man entweder die Fällmaische der Multimetalcyanidverbindung verwenden, oder man suspendiert die bereits synthetisierte und möglicherweise getrocknete Multimetalcyanidverbindung in einer geeigneten Suspensionsflüssigkeit. Verwendet man direkt die Fällmaische zum Aufsprühen, so bevorzugt man Multimetalcyanidverbindungen, die unter Verwendung der Cyanometallat-Wasserstoff-Säure hergestellt wurden, da die als Nebenprodukte entstehenden Säuren während des Aufsprühvorganges von der Multimetalcyanidverbindung abgetrennt werden können. Verwendet man Alkali- und/oder Erdalkalicyanometallate als Ausgangskomponenten für die Fällung der Multimetalcyanidkatalysatoren, so entstehen als Nebenprodukte Alkali- und/oder Erdalkalisalze. Um diese von der Multimetalcyanidverbindung abzutrennen, kann man entweder die hergestellten Multimetalcyanidverbindungen aus der Fällsuspension abtrennen, nebenproduktfrei waschen, gegebenenfalls trocknen und dann erneut suspendieren, oder man sprüht die Fällsuspension direkt auf und versucht durch nachträgliches Waschen der geträgerten Multimetalcyanidverbindung die Alkali- und/oder Erdalkalisalze herauszuwaschen.

Um die Haftung der aufgesprühten Multimetalcyanidverbindung auf dem Formkörper zu erhöhen, kann man der Sprühsuspension zusätzlich ein organisches oder anorganisches Polymeres zusetzen. Dieses organische oder anorganische Polymere kann aktive Wasserstoffatome besitzen. Bevorzugt sind aber polymere Verbindungen, die keine aktiven Wasserstoffatome besitzen.

Ferner kann man zur Steigerung der Haftung reaktive, anorganische oder organische Stoffe entweder in Reinform, in Form von Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen, einsetzen, die entweder thermisch oder photochemisch reagieren können, d. h. vernetzt werden und so einen starken Halt der Aktivmasse auf dem Träger ermöglichen.

Bevorzugt werden reaktive organische Polymere eingesetzt, deren Vernetzungsprodukte poröse Strukturen bilden.

Diese vorstehend beschriebenen Aufbringungsverfahren eignen sich auch, wenn man die Multimetalcyanidverbindungen auf die Innenwände von Reaktoren aufbringen will.

Neben dem Aufsprühen einer Multimetalcyanidverbindung enthaltenden Suspension kann man analog einem High-solids-coating-Verfahren direkt das Multimetalcyanidpulver auf den Formkörper aufbringen. In der Regel werden bei diesem Verfahren parallel zum Zulauf des Pulvers die Formkörper mit einer haftvermittelnden Flüssigkeit besprüht. Bei diesem Verfahren setzt man nur Multimetalcyanidpulver ein, die frei von jeglichen Nebenprodukten, wie Alkali- und/oder Erdalkalisalzen, sind. Wie auch beim Aufsprühen kann man entweder der haftvermittelnden Flüssigkeit oder dem Multimetalcyanidpulver organische oder anorganische Polymere zusetzen, die die Haftung zwischen Multimetalcyanidverbindung und Formkörper erhöhen.

Auch hier können reaktive, d. h. vernetzende, anorganische oder organische Komponenten zugesetzt werden.

Ein weiteres Verfahren, die Multimetalcyanidverbindung auf den Formkörper zu bringen, besteht in der direkten Synthese der Multimetalcyanidverbindung auf dem Formkörper. Dazu werden die verschiedenen Lösungen, die die Edukte, nämlich die Cyanometallat- und die Metallsalzkomponente enthalten, entweder zeitgleich oder in kurzem zeitlichen Versatz mit dem Formkörper in Kontakt gebracht. Das In-Kontakt-bringen des Formkörpers mit den Lösungen kann durch Besprühen, Tauchen, Tränken, Imprägnieren oder ähnlichen Prozeduren geschehen. Die organischen, mit Wasser mischbaren und Heteroatome enthaltenden Liganden können in diesem Fall entweder einer der beiden oder beiden Lösungen zugesetzt werden. Mischen sich die beiden Flüssigkeiten auf dem Formkörper, so kommt es zur Fällung der Multimetalcyanidverbindung direkt auf dem Formkörper. Durch das direkte Aufwachsen der Multimetalcyanidkristalle auf dem Formkörper ist in der Regel eine sehr gute Haftung auf dem Formkörper gegeben. Sollte die Haftung der Multimetalcyanidkomponente dennoch ungenügend sein, kann in eine der beiden oder in beide Lösungen ein haftvermittelndes organisches oder anorganisches Polymeres zugesetzt werden. Verwendet man als Cyanometallatkomponente eine Cyanometallatwasserstoffsäure, so können die dabei entstehenden Säuren über die Gasphase abgezogen werden. Bei der Verwendung von Alkali- und/oder Erdalkalicyanometallaten verbleiben nach dem Aufsprühen Alkali- und/oder Erdalkali-

salze als Nebenprodukte auf dem Katalysator. Diese Nebenprodukte können dann durch Waschen des Katalysators mit Wasser oder anderen, die Nebenprodukte lösenden Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemischen entfernt werden. Auch dieses Verfahren ist geeignet, Innenwände von Reaktoren mit Multimetalcyanidverbindungen zu beschichten.

In den bisher beschriebenen Herstellverfahren für die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden die Multimetalcyanidverbindungen auf inerte Formkörper aufgebracht. Man kann aber auch verformte Multimetalcyanidverbindungen herstellen, in dem man aus den Multimetalcyanidpulvern Vollkontakte herstellt. Dies ist durch Tablettieren, Verstrangen oder Extrudieren möglich. Je nach der Höhe der Herstellkosten für die Multimetalcyanidverbindung selbst wird man sich entweder für die Trägerung von Multimetalcyanidverbindungen auf inerten Formkörpern oder die Verformung von Multimetalcyanidverbindungen zu Vollkontakten entscheiden. Beim Tablettieren von Multimetalcyanidverbindungen muß man in der Regel zusätzlich Gleitmittel zusetzen. Dies können Graphit, Bornitrid oder organische Moleküle wie Stearate oder Alginate sein. Die Multimetalcyanidverbindungen werden nach dem Verformungsschritt thermisch nicht höher als bis 200°C, vorzugsweise 100°C, belastet.

Beim Verstrangen oder Extrudieren werden in einem Knetter, Koller oder ähnlichem Gerät die Multimetalcyanidverbindungen zuerst mit einer Anteigungsflüssigkeit zu einer plastischen Masse verarbeitet. Bei diesem Knetschritt können der entstehenden Masse weitere Komponenten zugesetzt werden, die entweder die Eigenschaften der plastischen Masse beim eigentlichen Verformungsschritt verbessern oder die dem aus dieser Masse erzeugten Formkörper einen besseren Zusammenhalt gegeben. Für den Experten gibt es hier fast unzählige Möglichkeiten, verschiedenste Zusätze zu benutzen. Werden der plastischen Masse Zusätze zur Verbesserung des Zusammenhalts des Formkörpers zugesetzt, so ist darauf zu achten, daß diese ihre Binderwirkung auch ohne einen sich an die Verformung anschließenden Hochtemperaturschritt über 200°C entfalten. Ferner sollten die Zusätze die katalytische Aktivität der Multimetalcyanidverbindung nicht vermindern. Die Anteile der Zusätze sind nicht besonders kritisch, sie sollten so hoch liegen, daß sie ihre Wirkung voll entfalten, aber nicht so hoch, daß die katalytische Wirkung der Multimetalcyanidverbindung reduziert wird.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Multimetalcyanidverbindungen in einer festen Matrix einzuschließen. Die feste Matrix kann anorganischer oder organischer Natur sein.

Zum Einschluß eines Doppelmetalcyanidkomplexes in eine anorganische Matrix kann man die entsprechende Doppelmetalcyanid-Verbindung in Metallsäureester, bzw. Alkoxyometallaten suspendieren. Durch Zugabe von Base oder Säure lassen sich die Metallsäureester zu festen Stoffen polymerisieren. Bevorzugt sind dabei die Ester der Silizium-, Aluminium-, Titan- und/oder Zirkonsäure.

Als organische Komponenten lassen sich alle Stoffe bzw. Stoffgemische verwenden, in denen das Doppelmetalcyanid suspendiert werden kann und welche auf irgendeine Art und Weise zu Feststoffen polymerisiert werden können.

Die Polymerisation sollte so durchgeführt werden, daß die entstehenden Feststoffpartikel in einer Festbettanordnung verwendet werden können. Ferner sollten die erhaltenen Feststoffpartikel eine hinreichende Porosität besitzen, um den An- und Abtransport der Edukte bzw. Produkte zum Doppelmetalcyanid zu ermöglichen. Zur Verbesserung der Porosität ist es möglich, bei der Polymerisation Hilfsstoffe zuzusetzen, die durch physikalische oder chemische Behandlungen nach der Polymerisation wieder entfernt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Alkoxylierung in Gegenwart eines Doppelmetalcyanidkatalysators, der herstellbar ist durch Umsetzung eines Metallsalzes mit einer Cyanometallwasserstoffsäure, wobei mindestens eine der beiden wäßrigen Eduktlösungen, welche das Metallsalz beziehungsweise die Cyanometallwasserstoffsäure enthalten, einen gegenüber den Reaktanten der Katalysatorsynthese inerten anorganischen oder organischen unlöslichen Feststoff enthält. Solche Katalysatoren weisen eine hohe katalytische Aktivität auf.

Als anorganische Stoffe werden vorzugsweise Oxide, Nitride, Carbide, inerte Metalle oder Metallegierungen eingesetzt. Als Oxide können Oxide von Metallen der Gruppen IIB bis VIIIB und Oxide von Metallen der Gruppen IIIA und IVA sowie Mischungen daraus eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Oxide von Metallen der Gruppe III A, IV A, IIb, IVb bis VIb, Manganoxide, Eisenoxide, Cobaltoxide, Nickeloxide und Zinkoxid sowie Mischungen daraus verwendet. Als Nitride können Siliciumnitrid, Bornitrid, Vanadiumnitrid, Chromnitrid oder Wolframnitrid verwendet werden. Als Carbide werden bevorzugt die kovalenten oder metallischen Carbide verwendet, beispielsweise Siliciumcarbid, Borcarbid, Titan-, Zirkon-, Hafnium-, Vanadium-, Niob-, Tantal-, Molybdän- oder Wolframcarbid.

Die anorganischen Feststoffe werden entweder in Form von feinem Pulver oder als Split, Fasern, Fasergewebe oder Formkörper, wie Kugeln, Strängen oder Sternen, zugesetzt. Bevorzugt werden Pulver, Split sowie Fasern und Fasergewebe. Die BET-Oberflächen der Feststoffe liegen vorzugsweise zwischen 0,1 und 1000 m²/g, besonders bevorzugt zwischen 1 und 900 m²/g und insbesondere zwischen 10 und 800 m²/g.

Organische inerte Feststoffe können natürliche oder synthetische Polymere sein, aber auch Graphit, Ruß, Aktivkohlen sowie oxidativ behandelte Aktivkohlen. Natürliche Polymere sind beispielsweise Cellulose, Keratine und wasserunlösliche Pektine. Synthetische Polymere sind beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyurethan, Polycarbonat, Polyacrylat, Polymethacrylat, Polyamid sowie Polyether oder Polyester. Bevorzugt sind Cellulose, Polyurethane und Polyalkylene. Die Zugabe erfolgt in Form von Pulvern, Fasern, Fasergeweben, Formkörpern, Granulaten.

Die inerten Feststoffe werden zumeist in der 0,05 bis 20-fachen Menge des zu fällenden Doppelmetalcyanids eingesetzt. Bevorzugt ist die 0,1- bis 10-fache Menge, besonders bevorzugt die 0,2- bis 5-fache Menge.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein anorganischer oder insbesondere organischer Feststoff eingesetzt, der unter den Herstellungsbedingungen des Doppelmetalcyanidsalzes inert ist, sich jedoch unter den Reaktionsbedingungen bei der Herstellung des Fettalkoholalkoxylats löst und nach der Herstellung des Fettalkoholalkoxylats in diesem verbleibt, beispielsweise Polyester.

Besonders bevorzugt weisen die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Doppelmetalcyanidkomplexverbindungen eines oder mehrere, insbesondere alle der nachstehenden Merkmale auf:

- M¹ ist Zn²⁺
- M² ist Co³⁺ und/oder Fe³⁺

- A ist CN⁻
- L ist tert.-Butanol
- h oder c können gleich 0 sein.

Die oben beschriebenen Multimetallcyanidverbindungen eignen sich aufgrund ihrer hohen Aktivität hervorragend zur Synthese von Fettalkoholalkoxylaten. Die verwendeten Katalysatorkonzentrationen sind kleiner 1 Gew.-%, bevorzugt kleiner 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 1000 ppm, insbesondere bevorzugt kleiner 500 ppm, speziell bevorzugt kleiner 100 ppm, bezogen auf die Gesamtmenge des hergestellten Fettalkoholalkoxylats. Die Herstellung des Fettalkoholalkoxylats kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen. Die Synthese kann in Suspensions-, Festbett-, Fließbett oder Schwebbettverfahren erfolgen. Die Temperaturen bei der Synthese liegen zwischen 50°C und 200°C, bevorzugt zwischen 90°C und 150°C.

Als Fettalkohole eignen sich alle Alkohole, die mehr als 6 C-Atome besitzen, wobei die Alkohole weitere, gegenüber Alkylenoxiden nicht reaktive funktionelle Gruppen, wie Estergruppen, aufweisen können. Bevorzugt sind Alkohole mit 6 bis 24 C-Atomen, besonders bevorzugt sind Alkohole mit 9 bis 20 C-Atomen. Diese Alkohole können gesättigt sein, wie Dodekanol oder Tridekanol, oder ungesättigt sein wie die Terpenalkohole Geraniol, Linalool oder Citronellol. In Frage kommen auch die Ester von gesättigten oder ungesättigten Hydroxysäuren mit 6 bis 24 C-Atomen, bevorzugt 6 bis 20 C-Atomen, mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, insbesondere Glycerin, wie das Glycerid der 12-Hydroxyoctadecensäure (z. B. aus Rizinusöl). Weitere Beispiele für Fettalkohole sind Hexanol, Heptanol, Oktanol, Dekanol, Undekanol, Tetradekanol, Pentadekanol, Hexadecanol, Heptadecanol, Oktadecanol, Nonadecanol, Hexenol, Heptenol, Okenol, Nonenol, Dekenol und Undekenol.

Das eingesetzte Alkylenoxid ist vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid oder deren Mischungen ausgewählt.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Herstellung der Doppelmultimetallcyanidkatalysatoren

Beispiel 1

1000 ml stark-saurer Ionenaustauscher (K2431 der Bayer AG – Leverkusen) werden zweimal mit 180 g wäßriger HCl-Lösung (37 Gew.-%) regeneriert und anschließend mit Wasser solange gewaschen, bis der Ablauf neutral ist. Danach wird eine Lösung von 80,8 g $K_3[Co(CN)_6]$ in 250 g Wasser auf die Austauschersäule gegeben. Es wird solange eluiert, bis der Auslauf wieder neutral ist. Das Co : K-Verhältnis im gewonnenen Eluat ist größer 10 : 1. 1305 g des Eluats werden auf 40°C temperiert und anschließend unter Rühren mit einer Lösung von 80,0 g Zn(II) Acetat-Dihydrat in 240 g Wasser versetzt. Anschließend werden zur Suspension 276,4 g tert.-Butanol gegeben. Die Suspension wird bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wird der Feststoff abgesaugt, auf dem Filter mit 300 ml tert.-Butanol gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

Beispiel 2

400 ml stark-saurer Ionenaustauscher (K2431) werden zweimal mit 180 g wäßriger HCl-Lösung (37 Gew.-%) regeneriert und anschließend mit Wasser solange gewaschen, bis der Ablauf neutral ist. Danach wird eine Lösung von 40 g $K_3[Co(CN)_6]$ in 120 g Wasser auf die Austauschersäule gegeben. Es wird solange eluiert, bis der Auslauf wieder neutral ist. Das Co : K-Verhältnis im gewonnenen Eluat ist größer 10 : 1. 397,5 g des Eluats (insgesamt 795 g) werden auf 40°C temperiert, mit 1 ml Lutensol TO 7 (BASF Aktiengesellschaft – Ludwigshafen, DE) versetzt und unter starkem Rühren (20.000 min^{-1}) mit einer Lösung von 20 g Zn(II)-Acetat-Dihydrat in 70 g Wasser versetzt. Zu der gebildeten Suspension werden 69,1 g tert.-Butanol gegeben. Die Suspension wird noch eine Minute lang stark gerührt, anschließend wird bei 40°C mit einem Magnetrührer noch 30 Minuten lang weitergerührt. Danach wird der Feststoff abgesaugt, auf dem Filter mit 300 ml tert.-Butanol gewaschen und bei 30°C im Vakuum (14 mbar) getrocknet.

Beispiel 3

13 g $K_3[Co(CN)_6]$ werden in 263,35 g Wasser gelöst, auf 40°C erwärmt und gut gerührt. Zu dieser Lösung werden unter Rühren 26,65 g Zinkchlorid in 26,65 g Wasser und nach 15 Minuten 84 g Dimethoxyethan zugegeben. Die erhaltene Suspension wird noch 30 Minuten lang weitergerührt, der Feststoff abgesaugt und mit 300 ml Dimethoxyethan gewaschen und getrocknet.

Herstellung von Fettalkoholpropoxylaten und Fettalkoholbutoxylaten

Beispiele 4 bis 9

In einem 10 l-Kessel wird die in der Tabelle angegebene Menge Tridecanol N (OH-Zahl: 276,4 mg KOH/g) vorgelegt. Nach Zugabe der in der Tabelle angegebenen Menge des gemäß Beispiel 1 hergestellten Katalysators wird bei 105°C eine Stunde lang evakuiert (kleiner 1 mbar). Das Vakuum wird mit Stickstoff gebrochen, anschließend werden bei der in der Tabelle angegebenen Temperatur 150 g Propylenoxyd beziehungsweise Butylenoxyd zudosiert. Nach Anspringen der Reaktion, was am Druckabfall erkannt wird, wird der Rest der in der Tabelle angegebenen Menge Propylenoxyd beziehungsweise Butylenoxyd zudosiert. Nach Ende der Reaktion wird das Fettalkoholalkoxylat durch zwei Lagen eines

Tiefenfilters K900 heiß filtriert. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden durch Anlegen eines Vakuums entfernt und das Fettalkoholalkoxylat analysiert.

Propoxylierung von Rizinusöl

Beispiele 10 bis 12

In 100 g Rizinusöl (Glycerid der 12-Hydroxyoctadecensäure) wird bei 60°C die in der Tabelle angegebenen Menge des gemäß Beispiel 3 hergestellten Katalysators mit einem Turrax-Rührer 10 Minuten lang intensiv eingerührt. In einem 10 l-Reaktor wird bei Raumtemperatur der Hauptteil der in der Tabelle angegebenen Menge Rizinusöl vorgelegt und die Katalysatorsuspension hinzugegeben. Es wird evakuiert und langsam auf 110°C erwärmt. Es werden 200 g Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet. Anschließend wird die restliche Menge Propylenoxid zudosiert. Nach Ende der Reaktion wird 0,5 Stunden lang evakuiert und mit 2 Gew.-% Ambosol (Clariant AG, Frankfurt) und 2 Gew.-% Wasser aufgearbeitet.

Herstellung von Fettalkoholethoxylat

Beispiel 13

140 g Dodecanol N werden mit 0,13 g des gemäß Beispiel 2 hergestellten Katalysators (entspricht 150 ppm bezogen auf das Endprodukt) in einem Rührautoklaven unter Stickstoffatmosphäre gemischt. Der Kessel wird evakuiert und bei 105°C werden 720 g Ethylenoxid zudosiert. Der Ethylenoxiddruck beträgt zunächst 6 bar absolut. Das Anspringen der Reaktion nach ca. 15 Minuten wird am einsetzenden Druckabfall erkannt. Es wird noch ca. 2 Stunden lang Ethylenoxid so zudosiert, daß der Druck 7 bar absolut und die Temperatur 125°C nicht überschreiten. Nach weiteren 4 Stunden wird das erhaltene Produkt zweimal filtriert. Es wird ein Fettalkoholethoxylat mit folgenden analytischen Werten erhalten: OH-Zahl: 48,2 mg KOH/g; pH-Wert: 7,65; mittlere Molmasse: M_w ist gleich 1187 g/mol; Verteilung: D ist gleich 1,035.

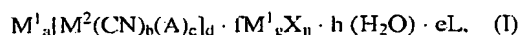
| Beispiel-Nr. | Fettalkohol (Menge) | Monomer (Menge) | Katalysator- konzentration [ppm] | OH-Zahl (mg KOH/g) | Ungesättigte Be- standteile [meq/g] | Viskosität [mPa x s] |
|--------------|-------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------|---|-------------------------|
| 4 | Tridecanol (1024 g) | BO (1476 g) | 500 | 113,5 | 0,0312 | 39 |
| 5 | Tridecanol (1024 g) | BO (1476 g) | 250 | 133,4 | 0,0416 | 38 |
| 6 | Tridecanol (1024 g) | BO (1476 g) | 100 | 115,3 | 0,0702 | 37 |
| 7 | Tridecanol (537,5 g) | BO (4480 g) | 250 | 36,6 | 0,0958 | 308 |
| 8 | Tridecanol (1156 g) | PO (1490 g) | 236 | 115 | 0,0046 | 34 |
| 9 | Tridecanol (529,9 g) | PO (4417 g) | 250 | 32,1 | 0,0071 | 261 |
| 10 | Rizinusöl (1594,5 g) | PO (3405,5 g) | 500 | 52,8 | - | 857 |
| 11 | Rizinusöl (956,7 g) | PO (4043,3 g) | 500 | 31,0 | - | 1311 |
| 12 | Rizinusöl (319 g) | PO (4681 g) | 500 | 10,6 | - | 7146 |

BO = Butylenoxid
PO = Propylenoxid

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fettalkoholalkoxylen durch Alkoxylierung von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 6 bis 24 C-Atomen oder von Estern aus Hydroxysäuren mit 6 bis 24 C-Atomen und ein- oder mehrwertigen

gen Alkoholen mit Alkylenoxiden in Gegenwart eines Doppelmetallcyanidkatalysators, enthaltend eine Doppelmetallcyanidkomplexverbindung der allgemeinen Formel (I)



in der

M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cl^{3+} , Cd^{2+} ,

M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe^{2+} , Fe^{3+} , CO^{2+} , CO^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ,

wobei M^1 und M^2 gleich oder verschieden sind,

A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

L einen mit Wasser mischbaren Liganden, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Harnstoffen, Amiden, Nitrilen und Sulfiden,

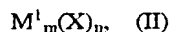
wobei a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist,

e die Koordinationszahl des Liganden,

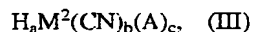
f eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 und

h eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 bedeuten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelmetallcyanidkomplexverbindung hergestellt ist durch Umsetzung einer wäßrigen eines Metallsalzes der allgemeinen Formel (II)



mit einer wäßrigen Lösung einer Cyanometallatsäure der allgemeinen Formel (III)



in denen die Indices wie in Anspruch 1 definiert sind und darüber hinaus m so gewählt ist, daß die Elektroneutralität der Verbindung (II) gewährleistet ist, wobei eine oder beide wäßrige Eduktlösungen mindestens einen wassermischbaren organischen Liganden enthalten kann, gegebenenfalls Vereinigung der so erhaltenen wäßrigen Suspension mit mindestens einem wassermischbaren organischen Liganden, der gleich mit oder verschieden von den gegebenenfalls Liganden sein kann, und Abtrennung der erhaltenen Doppelmetallcyanidkomplexverbindung aus der Suspension.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelmetallcyanidkomplexverbindung auf feste, inerte, ungeschäumte Träger aufgebracht oder in diese eingebracht ist oder zu Formkörpern geformt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der wäßrigen Eduktlösungen in Gegenwart eines festen, inerten, ungeschäumten Trägers erfolgt oder die nach der Umsetzung erhaltene wäßrige Suspension, gegebenenfalls nach Vereinigung mit dem Liganden L, auf einen festen, inerten, ungeschäumten Träger aufgebracht und das Lösungsmittel entfernt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der beiden wäßrigen Eduktlösungen mindestens eine gegenüber den Reaktanten der Katalysatorsynthese inerten anorganischen oder organischen, unlöslichen Feststoff enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelmetallcyanidkomplexverbindung eines oder mehrere der nachstehenden Merkmale aufweist:

- M^1 ist Zn^{2+}
- M^2 ist Co^{3+} und/ oder Fe^{3+}
- A ist CN^-
- L ist tert.-Butanol
- h oder e können gleich 0 sein.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/ oder Butylenoxid alkoxyliert wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Alkohole mit 9 bis 20 C-Atomen alkoxyliert werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Glycerinester von Hydroxysäuren mit 6 bis 20 C-Atomen alkoxyliert werden.

10. Verwendung eines Doppelmetallcyanidkatalysators, wie er in einem der Verfahrensansprüche 1 bis 9 definiert ist, zur Alkoxylierung von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 6 bis 24 C-Atomen und von Estern aus Hydroxysäuren mit 6 bis 24 C-Atomen und ein- oder mehrwertigen Alkoholen.

- Leerseite -

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)